

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52—144086

⑪Int. Cl. ³	識別記号	⑫日本分類	庁内整理番号	⑬公開	昭和52年(1977)12月1日
C 08 F 8/00		26(3) F 11	6779—45	発明の数	3
C 08 F 4/48		26(3) D 112	7442—45	審査請求	未請求
C 08 F 297/04		26(3) D 9	7442—45		
C 08 F 299/00		26(3) A 271.1	7342—45		

(全 26 頁)

⑭段々と変るブロックの巨大分子単量体の合成とその共重合

⑮特 願 昭52—58597

⑯出 願 昭52(1977)5月20日

優先権主張 ⑰1976年5月27日⑱アメリカ国
⑲690757

⑳発 明 者 モーリス・ジェイ・ダンジツグ
アメリカ合衆国イリノイ州6007
6スコキー・クロフオード
・アベニュー9915

㉑発 明 者 ラルフ・ミルコヴィツク
アメリカ合衆国ペンシルバニア
州15668マリスヴィル・ダン・
デー・ドライブ4109

㉒出 願 人 シービーシー・インターナシヨ
ナル・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州07632エングルウッド・ク
リフス・インターナショナル・
プラザ(番地なし)

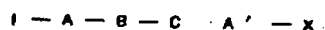
㉓代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 段々と変るブロックの巨大分子
単量体の合成とその共重合

2. 特許請求の範囲

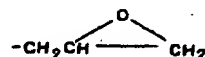
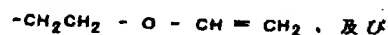
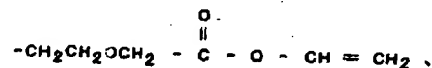
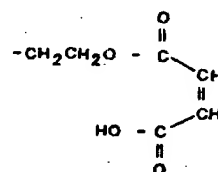
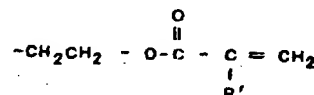
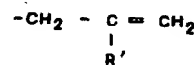
(1) 一般式:



(ただしIはアニオン開始剤の残基であり、AおよびA'は各々重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素であり、Bは共役ジエン重合体であり、Cはモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの段々と変る共重合体であり、Xはビニル残基、ビニレン残基、エポキシ残基、グリコール残基、またはチオエポキシ残基を含む共重合性末端基である)を有し、約5,000〜約50,000の範囲内の分子量を有し、さらに線状共重合体鎖当りその末端部分に1個だけのビニル残基、ビニレン残基、エポキシ、チオエポキシ、またはグリコール残基を有することを特徴とする共重合性の段々と変るブロッ

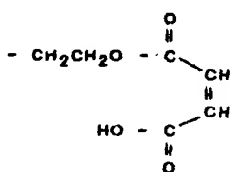
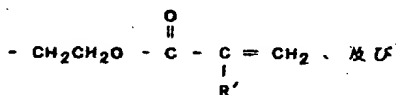
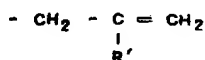
クの巨大分子単量体。

(2) Xで示した共重合性末端基が



からなる群から選ばれ、ただしR' は水素または低級アルキルである特許請求の範囲第(1)項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体。

(13) Xで示した共重合性末端基が

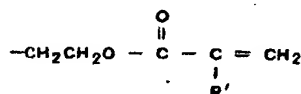


からなる群から選ばれ、ただしR' は水素またはメチルである特許請求の範囲第(1)項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体。

00の範囲内の分子量を有し、B-C-A'で示した部分が約7,000~約35,000の範囲内の分子量を有する特許請求の範囲第(1)項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体。

(8) Aで示した部分が約5,000~約15,000の範囲内の分子量を有し、B-C-A'で示した部分が約10,000~約35,000の範囲内の分子量を有する特許請求の範囲第(1)項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体。

(9) Xで示した共重合性末端基が



であり、そのR' が水素またはメチルである特許請求の範囲第(1)項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体。

00 Xで示した共重合性末端基が

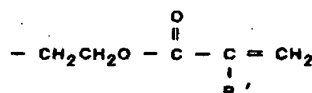
特開昭52-144086(2)

(4) AおよびA'で示した部分が各々スチレン重合体であり、Bで示した部分がブタジエンまたはイソプレンの重合体であり、Cで示した共重合体部分がスチレンとブタジエンまたはイソプレンの共重合体である特許請求の範囲第(1)項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体。

(5) Cで示した段々とする共重合体およびA'で示した部分において、当該モノアルケニル電換芳香族炭化水素機基がスチレンおよびα-メチルスチレンの混合物から形成されている特許請求の範囲第(1)項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体。

(6) Aで示した部分が約2,000~約25,000の範囲内の分子量を有し、B-C-A'で示した部分が約1,500~約48,000の範囲内の分子量を有する特許請求の範囲第(1)項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体。

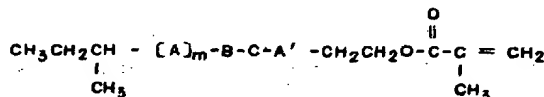
(7) Aで示した部分が約5,000~約25,000



であり、そのR' が水素またはメチルである特許請求の範囲第(7)項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体。

(1) AおよびA'で示した部分がスチレン重合体であり、Bで示した部分がイソプレン重合体であり、Cで示した部分がスチレンとイソプレンとの共重合体であり、若しXのR' がメチルである特許請求の範囲第(1)項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体。

02 一般式



(ただしAで示した部分はスチレン重合体であり、mはAで示した部分の分子量が約5,000

0~15,000となるような正の整数であり、Bはブタジエンまたはイソプレンの重合体であり、Cはスチレンとブタジエンまたはイソプレンとの段々とする共重合体であり、A'はスチレン重合体であり、B-C-A'で示した共重合体の分子量は約7,000~35,000である)を有し、その $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の比が約1.1以下であるような実質上均一な分子重量分布をもつことを特徴としている共重合性の段々とするブロックの巨大分子重量体。

03 一般式

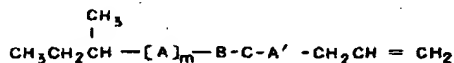


(ただしIで示した部分はアニオン開始剤の残基であり、Aで示した部分は約2,000~約25,000の範囲内の分子量を有する重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素であり、Bで示した部分は共役ジエンの重合体であり、Cで示した部分はモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体であり、A'

000の範囲内の分子量を有する特許請求の範囲第03項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子重量体。

06 Aで示した部分がスチレン重合体であり、Bで示した部分がイソプレン重合体であり、Cで示した共重合体部分がスチレンとイソプレンとの共重合体であり、A'で示した部分がスチレン重合体であり、R'が水素である特許請求の範囲第03項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子重量体。

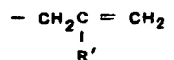
07 一般式



(ただしAで示した部分はスチレン重合体であり、mはAで示した部分の分子量が約2,000~約25,000の範囲となるような正の整数であり、Bで示した部分はイソプレン重合体であり、Cで示した部分はスチレンとイソプレンとの共重合体であり、A'で示した部分はス

特許第52-144886(3)

で示した部分はモノアルケニル置換芳香族炭化水素の重合体であり、B-C-A'で示した部分は約1,500~約48,000の範囲内の分子量を有し、Xで示した部分は一般式



を有する共重合性残基であり、そのR'は水素またはメチルである)を有し、その $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比が約1.1以下であるような実質上均一な分子重量分布を有することを特徴としている共重合性の段々とするブロックの巨大分子重量体。

09 Aで示した部分が約2,000~約25,000の範囲内の分子量を有し、B-C-A'で示した部分が約1,500~約48,000の範囲内の分子量を有する特許請求の範囲第03項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子重量体。

09 Aで示した部分が約5,000~約15,000の範囲内の分子量を有し、B-C-A'で示した共重合体部分が約10,000~約35,

チレン重合体であり、B-C-A'で示した共重合体部分の分子量は約1,500~約48,000の範囲内である)を有し、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比が約1.1以下であるような実質上均一な分子重量分布をもつことを特徴としている共重合性の段々とするブロックの巨大分子重量体。

08 mがAで示した部分の分子量が約10,000となるような正の整数であり、B-C-A'で示した共重合体部分の分子量が約10,000である特許請求の範囲第03項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子重量体。

09 mがAで示した部分の分子量が約4,000となるような正の整数であり、B-C-A'で示した共重合体部分の分子量が約16,000である特許請求の範囲第03項記載の共重合性の段々とするブロックの巨大分子重量体。

09 mがAで示した部分の分子量が約13,000となるような正の整数であり、B-C-A'で示した共重合体部分の分子量が約7,000である特許請求の範囲第03項記載の共重合性の

段々と変るブロックの巨大分子単量体。

(2) m が A で示した部分の分子量が約 10,000 となるような正の整数であり、B-C-A' で示した共重合体部分の分子量が約 2,000 である特許請求の範囲第 10 項記載の共重合性の段々と変るブロックの巨大分子単量体。

(2)(a) アルカリ金属ヒドロカルビルアニオン重合開始剤の存在でモノアルケニル置換芳香族炭化水素をアニオン重合させて上記モノアルケニル置換芳香族炭化水素の官能性リビング重合体をつくる工程。

(b) この一官能性リビング重合体をモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物と反応させて一官能性リビングの段々と変るブロックの巨大分子単量体をつくる工程。

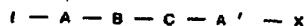
(c) この一官能性リビングの段々と変るブロックの巨大分子単量体とアルケンオキシドキヤップ剤とを反応させてアルコキシドアニオン末端基をもつ一官能性の段々と変るブロックの巨大分子単量体をつくる工程、及び

部分を約 1,500 ~ 約 40,000 の範囲内の分子量まで重合させる特許請求の範囲第 12 項記載の方法。

(2) 工程 (b) でつくった当該共重合性の段々と変るブロックの共重合体が約 5,000 ~ 約 50,000 の範囲内の分子量を有する特許請求の範囲第 13 項記載の方法。

(2) 当該共重合を不活性炭化水素溶剤中で行なう特許請求の範囲第 14 項記載の方法。

(2)(i) 一般式



(ただし I はアニオン開始剤の残基であり、A および A' は各々重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素であり、B は共役ジエンの重合体であり、C はモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの段々と変る共重合体であり、X は共重合性の末端基である) を有し、また約 5,000 ~ 約 50,000 の範囲内の分子量を有し、またその M_w/M_n 比が約 1.1 以下であるような実質上均一な

(d) このアルコキシド末端基をもつ一官能性の段々と変るブロックの巨大分子単量体をハロゲン化アクリリル、ハロゲン化メタクリリル及び無水マレイン酸からなる群から選ばれる化合物と反応させて共重合性末端基を有する共重合性の段々と変るブロックの巨大分子単量体を得る工程。

を包含することを特徴とする共重合性の段々と変るブロックの巨大分子単量体の製造法。

(2) 当該モノアルケニル置換芳香族炭化水素がスチレンであり、当該共役ジエンがブタジエンおよびイソプレンからなる群から選ばれた 1 員である特許請求の範囲第 15 項記載の方法。

(2) 当該キヤップ剤がエチレンオキシドである特許請求の範囲第 16 項記載の方法。

(2) 当該アニオン重合開始剤が第二ブチリチウムである特許請求の範囲第 17 項記載の方法。

(2) 当該モノアルケニル置換芳香族炭化水素を約 2,000 ~ 約 25,000 の範囲内の分子量まで重合させ、工程 (b) でつくった当該共重合体

分子量分布を有し、さらに線状巨大分子単量体鎖当りその末端部分に 1 個だけの共重合末端基を有していることを特徴としている共重合性の段々と変るブロックの巨大分子単量体約 1 ~ 約 95 重量%と。

(ii) グラフト共重合体の重合体主鎖を形成する共重合性コモノマー約 99 ~ 約 5 重量%とが共重合しており、また上記共重合性の段々と変るブロックの巨大分子単量体は当該グラフト共重合体の樹状重合体側鎖を形成しているグラフト共重合体であつて、この場合に、

(a) 当該グラフト共重合体の重合体主鎖は上記共重合性コモノマーの重合した単位からなつており、上記共重合性コモノマーは少なくとも 1 種のエチレン性不飽和単量体およびそれらの混合物であり、

(b) 当該グラフト共重合体の樹状重合体側鎖は上記の共重合した段々と変るブロックの巨大分子単量体からなつており、当該共重合は上記巨大分子単量体の共重合末端基と

上記共重合性モノマーとの間で起つており、また

- (c) 共重合体主鎖に共重合した当該グラフト共重合体の形状重合体鎖は上記主鎖重合体の少なくとも約20の中断されていない反復単位単位によつて分離されており、主鎖に沿つた当該側鎖の分布は(4)上記の共重合した段々とするブロックの巨大分子単量体の重合性末端基と(4)上記共重合性モノマーとの相対反応性比によつて制御されている、

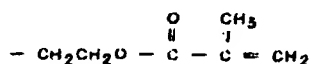
化学的に結合した相分離した熱可塑性グラフト共重合体。

- (30) 当該共重合性モノマーが少なくとも1個のビニリデン基 $\text{CH}_2 = \text{C} <$ を含んでいる特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。
- (31) 当該共重合性モノマーがアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸およびメタクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、およびそれらの混合物からなる群から選ばれた1員である特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。

ン、およびそれらの混合物からなる群から選ばれた1員である特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。

- (32) Cで示した当該段々とする共重合体およびA'で示した部分において、当該モノアルケニル置換芳香族炭化水素残基がステレンとα-メチルステレンとの混合物から形成されている特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。

- (33) 当該共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体において、Aで示した部分がステレン重合体であり、Bで示した部分はイソプレン重合体であり、Cで示した部分はステレンとイソプレンとの段々とする共重合体であり、A'で示した部分はステレン重合体であり、Xで示した部分は



であり、当該共重合性モノマーがステレンである特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。

ド、N,N-ジメチルアクリルアミド、シアニ化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、フマル酸およびそのエステル、無水マレイン酸およびその酸およびエステルからなる群から選ばれた、少なくとも1個のビニリデン基を含むエチレン性不飽和単量体およびそのモノマー混合物である特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。

- (34) 当該共重合性末端基Xがビニル残基、ビニレン残基、エポキシ残基、チオエポキシ残基、またはグリコール残基を含んでおり、当該段々とするブロックの巨大分子単量体が巨大分子単量体鎖でありその末端部分に上記残基1個だけを含んでいる特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。

- (35) 当該共重合性モノマーが非極性モノマーである特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。

- (36) 当該非極性モノマーがエチレン、プロピレン、1-ブテン、スチレン、α-メチルスチレン

合体。

- (37) 当該共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体において、Aで示した部分の分子量が約10,000であり、B-C-A'で示した部分が約20%のステレンを含みその分子量が約25,000である特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。

- (38) 当該共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体において、Aで示した部分の分子量が約5,000~25,000であり、B-C-A'で示した部分が約40%のステレンを含みその分子量が約7,000~35,000である特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。

- (39) 当該共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体が約50,000の分子量を有し、Aで示した部分の分子量が約5,000~15,000であり、B-C-A'で示した部分が約10%のステレンを含んでいる特許請求の範囲第4項記載のグラフト共重合体。

40 当該共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体において、Aで示した部分がスチレン重合体であり、Bで示した部分がイソプレン重合体であり、Cで示した部分がスチレンとイソプレンとの段々とする共重合体であり、A'で示した部分がスチレン重合体であり、Xで示した部分が $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、 $\text{B}-\text{C}-\text{A}'$ で示した集団が10～40%のスチレンを含み、当該共重合性モノマーがエチレンまたはプロピレンまたはそれらの混合物である特許請求の範囲第四項記載のグラフト共重合体。

41 共重合性モノマーがエチレンである特許請求の範囲第四項記載のグラフト共重合体。

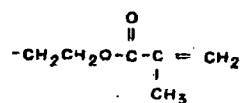
42 共重合性モノマーがプロピレンである特許請求の範囲第四項記載のグラフト共重合体。

43 共重合性モノマーがエチレンとプロピレンとの混合物である特許請求の範囲第四項記載のグラフト共重合体。

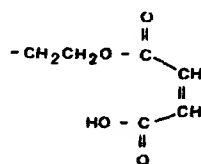
44 当該共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体において、Aで示した部分がスチレン

特開昭52-144086(6)

重合体であり、Bで示した部分がイソプレン重合体であり、Cで示した部分がスチレンとイソプレンとの段々とする共重合体であり、A'で示した部分がスチレン重合体であり、Xで示した部分が



または

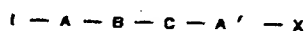


であり、 $\text{B}-\text{C}-\text{A}'$ で示した部分が約10～40%のスチレンを含んでいる特許請求の範囲第四項記載のグラフト共重合体。

45 共重合性モノマーがスチレンである特許請求の範囲第四項記載のグラフト共重合体。

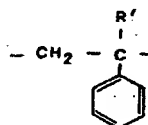
46 (i) 当該グラフト共重合体の約1～約95重量

%が、一般式



(I) はアニオン開始剤の残基であり、AおよびA'がそれぞれ重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素であり、Bが共役ジエンの重合体であり、Cがモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの段々とする共重合体であり、Xがビニル残基またはビニレン残基を含む共重合性末端基である(を有した約5,000～約50,000の範囲の分子量を有したその $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比が約1.1以下であるような実質上均一な分子量分布を有したに輪状共重合体相当り末端部分に1個だけのビニル残基またはビニレン残基を有することを特徴としている共重合性の側鎖形成性の段々とするブロックの巨大分子単量体から形成されており、また

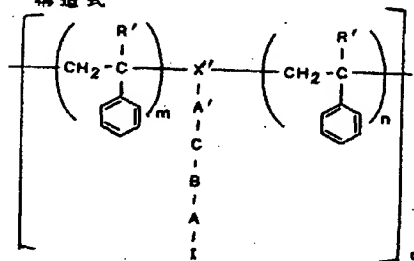
(ii) 重合体主鎖形成性の共重合したモノマー単位



が共重合性モノマーから形成されておりまた当該グラフト共重合体の約99～5重量%を構成しており、

そして主鎖に沿った側鎖の分布が上記共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体のXで示した重合性末端基と上記共重合性モノマーとの相対反応性比によつて制御される。

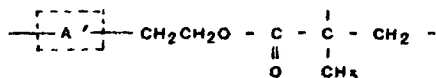
構造式



(ただし c, m, n は正の整数であり、 m および n は各々少なくとも約 20 であり、 R' は H または CH_3 である) を有する化学的に結合した相分離したグラフト共重合体。

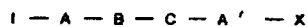
49) A および A' で示した集団がスチレン重合体であり、B で示した集団がイソプレン重合体であり、C で示した集団がスチレンとイソプレンとの段々とする共重合体である特許請求の範囲第 48 項記載のグラフト共重合体。

49) X' で示した集団が



である特許請求の範囲第 48 項記載のグラフト共重合体。

49 (i) 当該グラフト共重合体の約 1 ~ 約 95 重量 % が、一般式

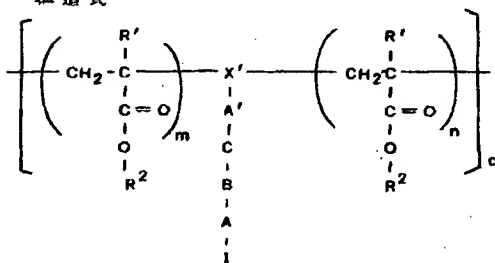


(ただし I はアニオン開始剤の残基であり、

が共重合性モノマーから形成されており、当該グラフト共重合体の約 99 ~ 約 5 重量 % を構成しており、

そして主鎖に付した側鎖の分布が上記共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体の X で示した重合性末端基と上記共重合性モノマーとの相対反応性比によつて制御される。

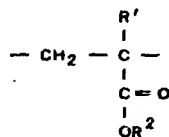
構造式



(ただし c, m, n は正の整数であり、 m および n は各々少なくとも約 20 であり、 R' は H または CH_3 である) を有する化学的に結合した相分離したグラフト共重合体。

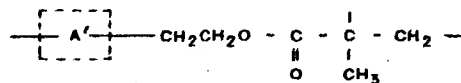
A および A' は各々重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素であり、B は共役ジエンの重合体であり、C はモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの段々とする共重合体であり、X はビニル残基またはビニレン残基を含む共重合性末端基である) を有した約 5,000 ~ 約 50,000 の範囲の分子量を有したその \bar{M}_w / \bar{M}_n 比が約 1.1 以下であるような実質上均一な分子量分布を有しさらに環状共重合体鎖当りその末端部分に 1 個だけのビニル残基またはビニレン基を有することを特徴としている共重合性の側鎖形成性の段々とするブロックの巨大分子単量体から形成されており、また

(ii) 重合体主鎖形成性の共重合したモノマー単位



50) A および A' で示した集団がスチレン重合体であり、B で示した集団がイソプレン重合体であり、C で示した集団がスチレンとイソプレンとの段々とする共重合体である特許請求の範囲第 49 項記載のグラフト共重合体。

50) X' で示した集団が



である特許請求の範囲第 50 項記載のグラフト共重合体。

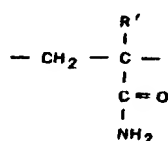
50 (i) 当該グラフト共重合体の約 1 ~ 95 重量 % が、一般式



(ただし I はアニオン開始剤の残基であり、A および A' は各々重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素であり、B は共役ジエンの重合体であり、C はモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの段々とする共

重合体であり、Xはビニル残基またはビニレン残基を含む共重合性末端基である)を有した約5,000~約50,000の範囲内の分子量を有したその $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比が約1.1以下であるような実質上均一な分子量分布を有しさらに線状共重合体鎖当りその末端部分に1個だけのビニル残基またはビニレン残基を有していることを特徴としている共重合性の側鎖形成性の段々とするブロックの巨大分子単量体から形成されており、また

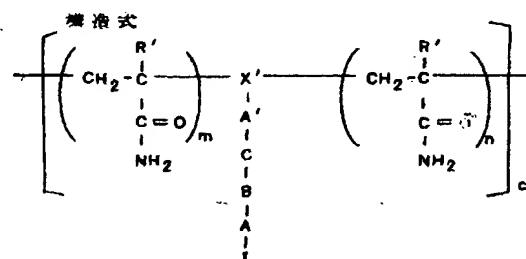
(ii) 重合体主鎖形成性の共重合したモノマー単位



が共重合性モノマーから形成されておりまた当該グラフト共重合体の約99~5重量%を構成しており、

そして主鎖に付した側鎖の分布が上記共重

合性の段々とするブロックの巨大分子単量体のXで示した重合性末端基と上記共重合性モノマーとの相対反応性比によつて制御される、

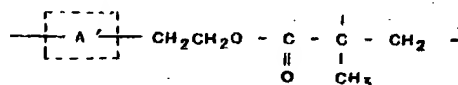


(ただしc、m、nは正の整数であり、mおよびnは各々少なくとも約20であり、R'はHまたはCH₃である)を有する化学的に結合した相分離したグラフト共重合体。

59 AおよびA'で示した集団がスチレン重合体であり、Bで示した集団がイソプレン重合体であり、Cで示した集団がスチレンとイソプレンとの段々とする共重合体である特許請求の

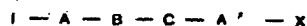
範囲第60項記載のグラフト共重合体。

60 X'で示した集団が



である特許請求の範囲第63項記載のグラフト共重合体。

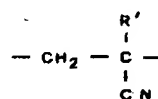
61 (i) 当該グラフト共重合体の約1~約95重量%が、一般式



(ただしIはアニオン開始剤の残基であり、AおよびA'は各々重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素であり、Bは共役ジエンの重合体であり、Cはモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの段々とする共重合体であり、Xはビニル残基またはビニレン残基を含む共重合性末端基である)を有した約5,000~約50,000の範囲内の分子量を有したその $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比が約1.1

以下であるような実質上均一な分子量分布を有しさらに線状共重合体鎖当りその末端部分に1個だけのビニル残基またはビニレン残基を有することを特徴としている共重合性の側鎖形成性の段々とするブロックの巨大分子単量体から形成されており、

(ii) 重合体主鎖形成性の共重合したモノマー単位



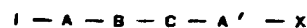
が共重合性モノマーから形成されておりまた当該グラフト共重合体の約99~5重量%を構成しており、

そして主鎖に付した側鎖の分布が上記共重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体のXで示した重合性末端基と上記共重合性モノマーとの相対反応性比によつて制御される、

構造式

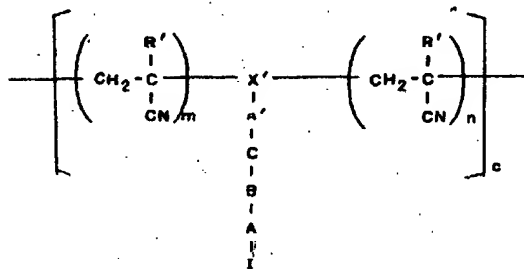
である特許請求の範囲第68項記載のグラフト共重合体。

68(i) 一般式



(ただしIはアニオン開始剤の残基であり、AおよびA'は各々重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素であり、Bは共役ジエンの重合体であり、Cはモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの段々とする共重合体であり、Xはエポキシ、チオエポキシ、またはグリコール残基を含む共重合性末端基である)を有した約5,000~約50,000の範囲の分子量を有しさらに鎖状巨大分子単量体鎖当りその末端部分に1個だけの共重合性末端基を有することを特徴としている共重合性の段々と変るブロックの巨大分子単量体約1~約95重量%と、

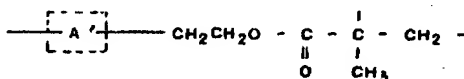
(ii) 当該グラフト共重合体の重合体主鎖を形成する共重合性モノマー約99~5重量%と



(ただしc、m、nは正の整数であり、mおよびnは各々少なくとも約20であり、R'はHまたはCH₃である)を有する化学的に結合した相分離したグラフト共重合体。

69 AおよびA'で示した集団がステレン重合体であり、Bで示した集団がイソブレン重合体であり、Cで示した集団がステレンとイソブレンとの段々と変る共重合体である特許請求の範囲第68項記載のグラフト共重合体。

70 X'で示した集団が



が共重合しておりまた上記共重合性の段々と変るブロックの巨大分子単量体は当該グラフト共重合体の鎖状重合体側鎖を形成しているグラフト共重合体であつて、この場合に、

(a) グラフト共重合体の重合体主鎖が上記共重合性モノマーの重合した単位からなつており、上記共重合性モノマーが少なくとも1種のジイソシアナートであり、

(b) グラフト共重合体の鎖状重合体側鎖が上記共重合性の段々と変るブロックの巨大分子単量体からなつており、当該共重合体が上記巨大分子単量体の共重合性末端基と上記共重合性モノマーとの間で起つており、また

(c) 共重合体主鎖に共重合したグラフト共重合体の鎖状重合体側鎖が上記主鎖重合体の少なくとも約20%の中断されていない反復単量体単位により分離されている、

化学的に結合した相分離した熱可塑性グラフト共重合体。

80 当該巨大分子単量体がそのM_w/M_n比が約1.1以下であるような実質上均一な分子量分布を有している特許請求の範囲第68項記載のグラフト共重合体。

81 当該巨大分子単量体において、AおよびA'が各々ステレン重合体であり、Bがイソブレンまたはブタジエンの重合体であり、Cがステレンとイソブレンまたはブタジエンとの段々と変る共重合体であり、Xがエビクロロヒドリンである特許請求の範囲第68項記載のグラフト共重合体。

82 当該巨大分子単量体において、AおよびA'が各々ステレン重合体であり、Bがイソブレンまたはブタジエンの重合体であり、Cがステレンとイソブレンまたはブタジエンとの段々と変る共重合体であり、Xがグリコール基である特許請求の範囲第68項記載のグラフト共重合体。

5. 発明の詳細な説明

本発明は重合性巨大分子単量体および化学的に結合した相分離した熱可逆性グラフト共重合体に關する。

重合体の技術は高度な技巧にまで発展しており、この方向での著しい探究の努力は重合体の性質を改良するために行なわれている。この努力の幾つかは工学技術用において金属およびセラミックスに匹敵する重合体材料をつくつた。

2種の異なる型の重合体をブレンドしてブレンド中の各重合体成分の望ましい性質を得る試みがなされてきたが、この試みは不相容性の理由で一般には不成功であつた。重合体対の不相容性の事実が一般に認められているにもかかわらず、重合体の組合せの有利な性質をもつ製品中に合体できる手段を工夫することには多くの興味がある。

この目的がさがし求めてきた1つの方法はブロックまたはグラフト共重合体の製造を含む。この方法では、ふつうでは互に不相容性の2つの異なる重合体セグメントを化学的に結合させて、しい

く、また不規則な大きさを有する側鎖の可能性がある。従来の当該技術の方法、すなわち α -オレフィン末端基をもつプレポリマーとアクリロニトリルまたはアクリル酸エステル単量体とを遊離基条件下で使う方法における機能的限界によつて、遊離ホモポリマーの複雑な混合物が生じる。

上記の考慮から、遊離ホモポリマーの複雑な混合物の生成を最小にしかつ側鎖および主鎖の重合体の有利な性質を1つの製品に合体する、グラフト共重合体の製造法を工夫することが高価に望ましい。

R. ワークら、Polymer、2巻、565～566頁(1961年)、及びR. ワークら、J. Org. Chem. 32巻、3395～3399頁(1967年)のような文献には、ビニルリチウムは最も速いアニオン重合開始剤の1つであることが記載され記載されている。このビニルリチウムの速い開始剤特性は、ステレンの重合に使うとき、ステリルアニオンの総括成長速度対ビニルリチウムの総括開始速度の比によつて広い分子量分布を

特開昭52-144086(10)

て作つた相容性のよいものを与える。このような共重合体では、各重合体セグメントはその設立の重合体の性質を発揮し続ける。そこで、多くの場合ブロックまたはグラフト共重合体は、ホモポリマーまたはランダム共重合体では通常見出されない性質の組合せを有する。

デュ・ケミカル社に譲渡されたワーク(Waack)の米国特許第3,255,626号には、制御された枝分れ形態をもつグラフト共重合体の製造法が記載されている。それには、まずビニル金属化合物とオレフィン単量体とを反応させてビニル末端基をもつプレポリマーをつくることによつて、グラフト共重合体を製造することが記載されている。プロトン化および触媒の除去後、そのプレポリマーを重合触媒と共に不活性溶剤に溶かし、その重合触媒条件下でそのプレポリマーを反応性ビニル基を有する異種の重合体または異種のビニル単量体と反応させる。

これらの共重合体製造の限界は機能的な面である。主鎖に沿つた側鎖の間隔を制御する手段はな

有する重合体を作る。したがつて、米国特許第3,255,626号の実施によつては、均一分子量の側鎖をもつグラフト共重合体は製造できない。

米国特許第3,390,206号および第3,514,500号には、遊離基およびイオン重合した重合体を、重合性単量体と共重合できるとして記載されている官能基で停止させる方法が記載されている。この特許権所有者が記載している官能末端基を有するプレポリマーは広い分子量分布をもつことが予想され、したがつて狭い分子量分布を有するプレポリマーから形成した重合体に見出される終局の物理特性を発現させることは期待されない。

1974年1月15日に交付されたミルコビッチ(Milkovich)、チヤン(Chiang)の米国特許第3,786,116号(これは本出願と同一の譲受人に譲渡されており、また該特許の記載は参照文として本明細書に含まれるものとする)は、主鎖モノマーとしてのエチレン性不飽和単量体と、側鎖としてのアニオン重合した単量体から形成さ

れた実質上均一な分子量分布を有する共重合した巨大分子単量体とから誘導される相分離した融可塑性グラフト共重合体を記載している。

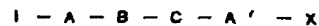
1974年10月15日に交付されたミルコピッチ、チャンの米国特許第3,842,146号(これは本出願と同一の譲受人に譲渡されており、また該特許の記載は参照文として本明細書に含まれるものとする)は、重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素と重合した共役ジエンとからなりかつ重合性末端基を有する重合性の2ブロック巨大分子単量体を記載し特許請求している。この重合性2ブロック巨大分子単量体は実質上均一な分子量分布をもっている。上記巨大分子単量体と主鎖形成グラフト共重合性単量体との共重合体が、1975年1月21日に交付されたミルコピッチ、チャン、シユルツの米国特許第3,862,263号に記載され、特許されている。該特許の記載は参照文として本明細書に含まれるものとする。

この重合性巨大分子単量体およびグラフト共重合体は従来の当該技術の組成物の多くの上記欠点

を克服する。

本発明の特別の目的は従来の当該技術の重合体組成物にさらに改良を加えることである。

本発明は $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の比が約1.1以下(ただし \overline{M}_n は重合性単量体の数平均分子量である)であるような実質上均一な分子量分布を有する重合性の「段々と変る(tapered)」ブロックの巨大分子単量体に関するものであり、この重合性単量体は次式によつて特徴づけられる:



ただしIはアニオン開始剤の残基であり、AおよびA'は各々重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素であり、Bは共役ジエンの重合体であり、Cはモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの段々と変る共重合体であり、Xはビニル残基、ビニレン残基、グリコール残基、エポキシ残基、またはチオエポキシ残基を含む重合性末端基である。

ベンゼンのような無水溶媒中で第二ブチルリチウムのような活性アニオン開始剤を使うアニオン

重合によつて本発明の巨大分子単量体をつくる。集団Aで示される重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素、好ましくはポリスチレンの末端ブロックを、単量体スチレンの添加によつてまず形成する。スチレンが重合した後、モノアルケニル置換芳香族と共役ジエンたとえばブタジエンまたはイソプレンの望むモル比の混合物を加える。リビング重合体が存在するから重合は直ちに再開する。しかし、ジエンの実質上高反応性のために、モノアルケニル置換芳香族炭化水素よりも優先的にまずジエンが重合し、Bで示されるブロックを形成する。実質量のジエンが重合し、その濃度がかなり減少して、モノアルケニル置換芳香族炭化水素が比較的高濃度になると、上記芳香族炭化水素がジエンと共重合しはじめる。そこで、Cで示されるいわゆる段々と変るブロックが形成される。このブロックは初めは比較的高い割合のジエンを含むが、ジエンは使い果たされるから徐々にモノアルケニル置換芳香族炭化水素の割合が高くなり、ついにはこの段々と変るブロックの他端では実質

上すべてモノアルケニル置換芳香族炭化水素に近づき、そこでA'で示される集団を形成する。

本発明の段々と変るブロックの巨大分子単量体は、主鎖形成モノマーとのグラフト共重合において価値ある援助を与えることが見出された。前記した2ブロック型の巨大分子単量体のグラフト共重合のためのある種の系では、特に懸濁重合においては、懸濁液滴は巨大分子単量体すなわち2ブロック単量体の貧溶媒となり、巨大分子単量体の転化率を低くし、またはいいかえると分子単量体のグラフト共重合体への合体は低水準となる。共溶媒を使用しないでスチレン2ブロック巨大分子単量体をグラフト共重合しようと試みるとき、上記援助が優勢となることがわかった。他の場合、液滴中のスチレン水準がグラフト共重合におけるスチレン消費によつて低水準に減少したとき、反応性基を有する分子端は非溶媒和され、それでモノマーと容易には反応できない。しかし、本発明の段々と変るブロックの巨大分子単量体を使うことによつて、スチレンまたは他のモノアルケニ

ル置換芳香族炭化水素のような官能基を有する巨大分子鎖の末端は、スチレンのような芳香族モノマーを使う場合巨大分子単量体上の官能基の溶解力を増し、それでこの型の巨大分子単量体がグラフト共重合体の主鎖にはるかに多く合体するものを増強させる。

さらに、あとで詳しく説明するように、はるかに広い範囲のガラス転移温度(T_g)をもつことが望ましい場合は、本発明の段々とするブロックの巨大分子単量体は上記のはるかに広い範囲のガラス転移温度を得ることができる。この重合性で段々とするブロックの巨大分子単量体は一般に約5,000~約50,000の範囲内の分子量を有する。好ましくは、当該重合性単量体の重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素部分Aは約2,000~約25,000の範囲内の分子量を有し、重合性単量体の段々とするブロック共重合体部分Cを含めたB-C-A'で示される部分は約1,500~約48,000の範囲の分子量をもつ。AおよびA'で示される集団の形成のため好まし

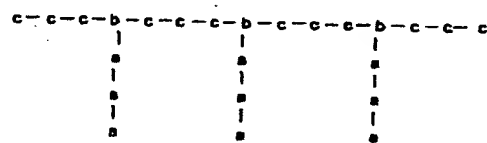
いモノアルケニル置換芳香族炭化水素はスチレンであるが、 α -メチルスチレンも意図されている。さらに、集団A、C、およびA'の形成にスチレンと α -メチルスチレンの混合物を使用でき、この場合はこの2種の単量体の異なる反応性がさらに高度に段々とするブロックA、C、A'を生成し、重合工程および最終製品に興味ある望ましい性質と挙動を与える。

本発明はまた、主鎖重合体の複製の中断されていない反復単位を含む共重合体主鎖と、重合体主鎖あたりで主鎖に対し共重合した側鎖を形成しているところの化学結合した実質上線状重合体を有している少なくとも1個の一体となつて共重合した部分とからなる熱可塑性グラフト共重合体に関する。ただし、重合性側鎖の各々は実質上同一分子量を有しており、各重合体側鎖はただ1個の主鎖重合体に化学結合している。上記の線状重合体側鎖の各々は、モノアルケニル置換芳香族炭化水素であるところの少なくとも1つのアニオン重合した化合物の少なくとも約20の中断されていない

い反復単量体単位を有する少なくとも1つの重合体セグメントからなる高分子量の重合性(または巨大分子)単量体から形成され、この巨大分子単量体はモノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合したセグメントも含んでいる。上記巨大分子単量体の各々は、その1分子当りビニル、ビニリヤン、グリコール、エポキシ、またはテオエポキシの各基から選ばれる残基を含んでいる1個だけの重合性末端基で終っており、これが上記の一体となつて共重合した部分である。上記巨大分子単量体はその $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比が約1.1以下であるような実質上均一な分子量分布をもつことを特徴としており、ここで \overline{M}_w は巨大分子単量体の重量平均分子量であり、 \overline{M}_n は巨大分子単量体の数平均分子量である。上記巨大分子単量体は、化学的に結合した相分離した熱可塑性グラフト共重合体が生じるように、当該共重合体主鎖を得るための比較的分子量を有する第2の重合性化合物と共重合性であり、当該共重合は上記重合性末端基を通して起り、それによつて当該重合性末端

基は上記の化合物に結合した相分離した熱可塑性グラフト共重合体の主鎖の合体部分となる。

1個だけの側鎖が共重合体主鎖に共重合するときは、本発明のグラフト共重合体はT型構造をとる。しかし、1個以上の側鎖が主鎖重合体に共重合するときは、そのグラフト共重合体は次のように表わされる樹型構造をもつものとして特徴づけられる。



ことで、aは、実質上線状の重合体の少なくとも1つの物理特性が出現されるような十分な分子量を有したあとで詳しく述べる他の前記特性を有している実質上線状の均一分子量の重合体または共重合体を表わし、bは側鎖aに化学的に結合している反応した重合した末端基を表わし、これは主鎖重合体に一体となつて重合しており、cは主鎖重合体の物理性が出現するような十分な分子量

を有する中断されていないセグメントを有する主鎖重合体である。

本発明のグラフト共重合体の主鎖は、各セグメントにおいて少なくとも約20の中断されていない反復単量体単位を含む。この条件はグラフト共重合体に当該重合体の性質を与えることが見出された。いいかえると、少なくとも約20の中断されていない反復単量体単位を含んでいるセグメントの存在が、結晶融点(Tm) および構造一体性のようこの重合体に与えられる物理性を有するグラフト共重合体を与える。

本発明の化学的に結合した相分離した熱可塑性グラフト共重合体の主鎖重合体セグメントは、共重合性単量体、好ましくは低分子単量体から誘導される。共重合性単量体の特に好ましい群は非極性またはエチレン性不飽和単量体、特に単量体ビニリアン型化合物、すなわち少なくとも1個のビニリアン基 $\text{CH}_2=\text{C}$ を含む単量体である。式 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (水素はビニリアン基の自由原子側の1つに結合している) で表わされるビニル型化

合物も、上記のビニリアン化合物の一般範囲内に入ることが意図されている。

本発明の主鎖重合体はまた、構造式



(ただしRは水素または1〜約16個の炭素原子を含むアルキルまたはアリール基である)を有しエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、スチレンなどを含むα-オレフィンの重合体を含むポリオレフィン; エチレン-プロピレン共重合体を含むα-オレフィン共重合体; およびブタジエン、イソプレンなどを含む重合性ジエンの重合体からなる。

本発明の実施に有用な共重合性の主鎖形成単量体は上記化合物の例示した組に限定されない。使う特定の単量体に対する唯一の制限は、遊離基、イオン、融合、または配位(チグラマーまたはチグラマーナック触媒作用)重合反応下で側鎖プレポリマーの重合性末端基と共重合性であることである。下記の巨大分子単量体の記載からわかるように、重合性末端基の選択は商業上入手できる重合

性化合物を含む。したがって、夫々の重合性末端基及び共重合性単量体は、共重合反応に適した夫々の共重合反応条件下での相対的反応性比に基づいて選択できる。たとえば、α-オレフィンはチグラマー触媒を使って互に共重合し、アクリルエステルはアクリロニトリルおよび他のアクリル酸アルキルと共重合する。したがって、α-オレフィン末端基をもつ巨大分子単量体はチグラマー触媒を使ってエチレンおよびα-オレフィンと共重合し、またアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル末端基をもつ巨大分子単量体はモノマーの夫々の反応性比に支配される方式で遊離基条件下にアクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルと共重合する。

あとで説明するように、本発明のグラフト共重合体が有する有利な性質のすぐれた組合せは、中断されていない共重合体主鎖の大きなセグメントと制御された分子量の狭い分子量分布を有する一体となつて共重合した鎖状側鎖とに帰因するものである。

上記の「鎖状」の用語は通常の意味で使われ、橋かけのない重合体主鎖を意味する。

実質上均一な分子量を有する側鎖重合体は、モノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとのアニオン重合によつて作られた実質上鎖状の重合体および共重合体からなる。好ましくは、側鎖重合体は主鎖重合体とは異なる。

本発明のグラフト共重合体の側鎖重合体の少なくとも1つのセグメントは、夫々の重合体の有利な性質を発揮するのに十分な分子量をもつことが好ましい。いいかえると、ガラス転移温度(Tg)のような側鎖重合体の物理特性を発揮させる。一般に、当該技術で既知のように、当該重合体の物理特性の確立に必要な重合体側鎖のセグメントの平均分子量は約5,000〜約50,000である。

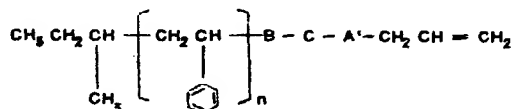
本発明の熱可塑性グラフト共重合体が有する異常な改善された物理特性に照らして、実質的に均一な分子量を有する単官能的に結合した重合体側鎖が、別々の主鎖共重合体からの夫々の側鎖重合

体の相互溶解の区域を狭くすいむゆる「ガラス状分域」を形成すると考えられる。

本発明を次の実施例でさらに例示するが、実施例は本発明を決して限定するものではない。各々の場合、全ての物質は純粋であるべきであり、反応混合物を乾燥し、汚染物のないように保つように注意すべきである。ことわらない限り、すべての部および百分率は重量で示す。

実施例 1

次の構造式を有する巨大分子単量体の調製：



ただしB、C、A'で示した集団は前記の意味を有する。

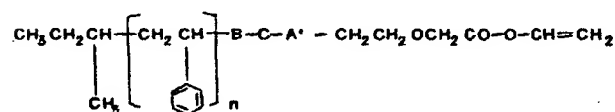
末端ポリスチレンブロックの分子量：11,000。

スチレン-イソプレンの段々になるブロック(C)を含む集団(B-C-A')：スチレン21%および

間様、溶液の色はスチルアニオンの赤橙色に徐々にともどりはじめた。この時間の終りに塩化アリル2.0%を加えてα-オレフィン末端基を形成させた。40℃の反応器温度をさらに30分維持した。巨大分子単量体を反応器からとり出し、真空下で貯蔵した。溶液は透明、無色で低粘度(固体16.6%)であつた。初期ポリスチレンセグメントのゲル透過クロマトグラフィーでその分子量を決定し、分子量11,000をもつことがわかり、巨大分子単量体の全分子量は41,000と見積られた。

実施例 2

次の構造式を有する巨大分子単量体の調製：



ポリスチレン末端ブロックの分子量：10,500。

スチレン-イソプレンの段々になるブロック(C)

びイソプレン79%、分子量30,000。

α-オレフィンで停止。

精製ベンゼン2.5を1ガロンのケムコ(Chemco)反応器に仕込み、40℃に加熱した。指示薬として1,1-ジフェニルエチレンを使い第二ブチルリチウムでベンゼンから重合妨害物を除いた。淡黄色が1分維持されるまで第二ブチルリチウムを添加した。

第二ブチルリチウム開始剤8.1mL(ヘキサン中の11.06%溶液)を反応器に添加すると、ジフェニルエチレンアニオンの存在によりベンゼン溶液は赤色となつた。反応器温度を40℃に保ちながら、スチレン単量体95.6%を3分で加えた。スチレンが重合するにつれ、溶液は赤橙色に変つた。スチレン単量体の添加終了後35分で、スチレン50%とイソプレン191.3%とからなる第2の単量体仕込物を1分で添加した。この混合単量体溶液の添加で、溶液の色は直ちにイソプレンアニオンに特徴的な黄色に変つた。反応温度を40℃にして4.5時間保つた。最初の2時

を含む集団(B-C-A')：スチレン21%およびイソプレン79%、分子量28,000。

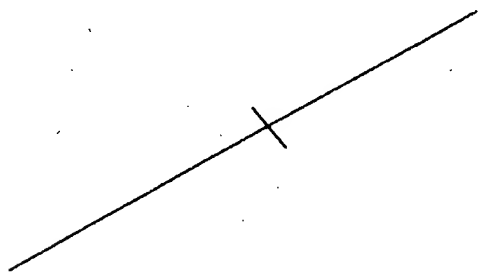
クロロ酢酸ビニルで停止。

精製ベンゼン2.5を1ガロンのケムコ反応器に仕込み、40℃に加熱した。指示薬として1,1-ジフェニルエチレンを使い第二ブチルリチウムでベンゼンから重合妨害物を除いた。淡黄色が1分維持されるまで第二ブチルリチウムを添加した。

第二ブチルリチウム開始剤9.5mL(ヘキサン中の11.06%溶液)を反応器に添加すると、ベンゼン溶液はジフェニルエチレンアニオンの存在により赤色となつた。反応器温度を40℃に保ちながら、スチレン単量体110.0%を3分で添加した。スチレンが重合するにつれて、溶液の色は赤橙色に変つた。スチレン単量体添加終了後25分で、スチレン58.6%とイソプレン220.1%とからなる第2の単量体仕込物を1分で添加した。この混合単量体溶液の添加で、溶液の色は直ちにイソプレンアニオンに特徴的な黄色に変つた。反応温度を40℃にして1.5時間保つ

と、スチルアニオンの赤橙色に戻った。ついでエチレンオキシド 2 ㎖を加えて無色のアルコキシラートアニオンを形成させた。反応器温度をさらに 1.5 時間 40℃に保ち、その後クロロ酢酸ビニル 2.5 ㎖を加えた。35 分後巨大分子単量体を反応器からとり出し(固体 21.3 ㍑)、イオノール (Ionol) CP 酸化防止剤 0.2 ㍑ (全固体基準)で安定化した。

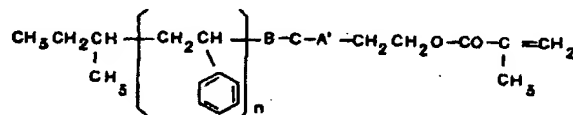
初期ポリスチレンセグメントのゲル透過クロマトグラフィー分析を行ない、分子量 10,500 をもつことがわかり、この巨大分子単量体の全分子量は 38,500 と見積られた。



第二ブタリチウム開始剤 7.6 ㎖ (ヘキサン中の 11.6% 溶液)を反応器に添加すると、ベンゼン溶液はジフェニルエチレンアニオンの存在によつて赤色となった。反応器温度を 40℃に保ちながら、スチレン単量体 88.7 ㍑を 2 分で添加した。スチレンが重合するにつれて、溶液の色は赤橙色に変った。スチレン単量体添加終了後 25 分で、スチレン 26.3 ㍑とイソブレン 239.6 ㍑とからなる第 2 の単量体仕込物を 2 分で添加した。この混合単量体溶液の添加で、溶液の色は直ちにイソブレンアニオンに特徴的な黄色に変化した。反応温度を 40℃に 3.25 時間保つと、スチルアニオンの赤橙色に戻った。ついでエチレンオキシド 2 ㎖を添加し無色のアルコキシラートアニオンを形成させた。反応器温度をさらに 1.25 時間 40℃に保ち、その後メタクリロイルクロリド 2.0 ㎖を添加した。30 分後、巨大分子単量体溶液を反応器から除去し(固体 14.5 ㍑)、イオノール CP 酸化防止剤 0.2 ㍑ (全固体基準で)安定化した。

実施例 3

次の構造を有する巨大分子単量体の調製:



ポリスチレン末端ブロックの分子量: 12,500。

スチレン-イソブレンの段々とするブロック (C) を含む集団 (B-C-A') : スチレン 10 部対イソブレン 90 部。

巨大分子単量体の全分子量: 50,000。

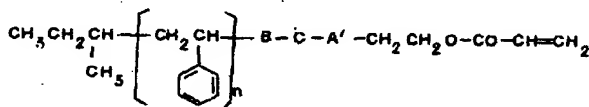
メタクリレートで停止。

精製ベンゼン 2.5 ㍑を 1 ガロンのケムコ反応器に仕込み、40℃に加熱した。指示薬として 1,1-ジフェニルエチレンを使い第二ブタリチウムでベンゼンから重合妨害物を除いた。炭黄色が 1 分維持されるまで第二ブタリチウムを添加した。

初期ポリスチレンセグメントのゲル透過クロマトグラフィー分析を行ない、分子量は 12,500 であることがわかり、この巨大分子単量体の全分子量は 50,000 と見積られた。

実施例 4

次の構造式を有する巨大分子単量体の調製:



スチレンの初期ブロックの分子量: 11,000。

スチレン-イソブレンの段々とするブロック共重合体 (C) を含む集団 (B-C-A') : スチレン 10 部対イソブレン 90 部の比、分子量 50,000。

巨大分子単量体の全分子量: 41,000。

アクリレートで停止。

精製ベンゼン 2.4 ㍑を 1 ガロンのケムコ反応器に仕込み、40℃に加熱した。指示薬として 1,1

ジフェニルエチレンを使い第二ブチルリチウムでベンゼンから重合妨害物を除いた。淡黄色が1分間維持されるまで第二ブチルリチウムを添加した。

第二ブチルリチウム開始剤 8.8 ml (ヘキサン中の 11.6% 溶液) を反応器に加えると、ベンゼン溶液はジフェニルエチレンアニオンの存在により赤色となつた。反応器温度を 40℃ に維持しながら、スチレン単量体 102 g を 2 分で添加した。スチレンが重合するにつれ、溶液は赤橙色に変つた。スチレン単量体の添加終了後 25 分で、スチレン 25.5 g とイソブレン 257.0 g とからなる第 2 の単量体仕込物を 1 分で添加した。この混合単量体溶液の添加で、色は直ちにイソブレンアニオンに特徴的な黄色に変つた。反応温度を 40℃ に 3.25 時間保つと、スチルアニオンの赤橙色に戻つた。ついでエチレンオキシド 2.4 ml を添加して無色アルコキシラートアニオンを形成させた。反応温度をさらに 1.25 時間 40℃ に保ち、その後塩化アクリリル 2.0 ml を添加

器に仕込み、40℃ に加熱した。指示薬として 1,1-ジフェニルエチレンを使い第二ブチルリチウムでベンゼンから重合妨害物を除いた。淡黄色が1分間維持されるまで第二ブチルリチウムを添加した。

第二ブチルリチウム開始剤 0.013 モル (ヘキサン中の 11.04% 溶液 11.1 ml) を反応器に添加すると、溶液はジフェニルエチレンアニオンにより赤色となつた。反応器温度を 40℃ に保ちながら、スチレン単量体 130.4 g を 5 分で添加した。スチレンが重合するにつれて、溶液の色は赤橙色に変つた。スチレン単量体の添加終了後 20 分で、スチレン 64.3 g とイソブレン 256.1 g とからなる第 2 の単量体仕込物 (スチレン対イソブレンの重量比 20 対 80) を 2 分で添加した。この混合単量体溶液の添加で、溶液の色は直ちにイソブレンアニオンに特徴的な黄色に変つた。反応温度を 40℃ にして 4.5 時間保つた。エチレンオキシド 4.5 ml を添加して無色アルコキシラートアニオンを形成させた。反応

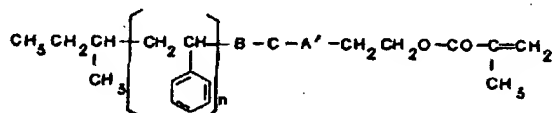
特開昭52-144086(16)

した。20 分後、巨大分子単量体溶液を反応器から除去し (固体 16.1%)、イオノール CP 酸化防止剤 0.2% (全固体基準で) で安定化した。

初期ポリスチレンセグメントのゲル透過クロマトグラフィー分析を行ない、分子量 11,000 をもつことがわかり、この巨大分子単量体の全分子量は 41,000 と見積られた。

実施例 5

次の構造を有する巨大分子単量体の調製:



ポリスチレン末端ブロックの分子量: 10,000。

スチレン 20 部、イソブレン 80 部の、段々とするブロック (C) を含めた集団 (B-C-A')

の全分子量: 25,000。

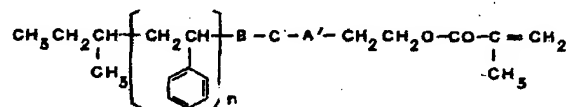
メタクリレートで停止。

精製ベンゼン 2.5 L を 1 ガロンのケムコ反応

温度を 40℃ にして 5 時間保つた後、溶液は無色であつた。ついでメタクリロイルクロリドを添加してリビングアニオンを停止させた。巨大分子単量体溶液を反応器から除去し、イオノール CP 酸化防止剤 0.2% (全固体基準で) で安定化した。

実施例 6

次の構造を有する巨大分子単量体の調製:



末端スチレンブロックホモポリマーの分子量: 10,000。

段々とするブロック (C) を含めてスチレン 40 部とイソブレン 60 部の集団 (B-C-A')

の全分子量: 25,000。

メタクリレートで停止。

精製ベンゼン 2.5 L を 1 ガロンのケムコ反応器に仕込み、40℃ に加熱した。指示薬としてジフェニルエチレンを使い第二ブチルリチウムでベ

ンゼンから重合妨害物を除いた。第二アチルリナム開始剤溶液 0.0128 モル (11.4% 溶液 10.9 ml) を反応器に添加した。反応器温度を 40°C に保ちながら、ステレン単量体 128.6 g を 4 分で添加した。ステレン単量体添加後 20 分で、ステレン 128.6 g とイソブレン 192.8 g とからなる第 2 の単量体仕込物 (40 対 60 重量比) を 1.5 分で添加した。反応温度を 40°C にして 2 時間保った。この時間の終りに、エチレンオキシドガスを反応器表面に 3 分バブルした。この反応器温度を 60 分間保った。この時間の終りに、メタクリロイルクロリドを添加し反応を停止させた。

実施例 7

実施例 5 および 6 によつて調製した酸々とするブロックの巨大分子単量体各々を、水性懸濁法を用いステレンと共重合させた。上下に回転する 1 クォートソーダびん中で 70°C の重合浴で 21 時間共重合を実施した。最終生成物はごく細かい粒度のビード (平均径 2~4 mm) であった。ビード

開始剤 (AIBN) をステレン単量体に溶かし、この溶液を 100 ml 注射器を使つて、ストリッピングした巨大分子単量体ベンゼン溶液を含むフラスコに仕込んだ。均一溶液が得られるまでフラスコを振とうした。

1 クォートのソーダびんをベンゼン、アセトン、蒸留水でゆすぎ、ついで強制空気炉で 150°C で乾燥した。このびんを真空バージュ下に室温に冷した。蒸留水と懸濁安定剤 (ルビスコール K-90) をびんに仕込み、このびんをアセトン隔壁で剥じ、室温で 1 時間バージュした。

単量体溶液を 100 ml 注射器を使つて、500 ml 丸底フラスコから水と懸濁安定剤を含むびんに移した。真空のブランケット下にマイラー (Mylar) 内張りをするアセトンガスケットを使つてふたをし、重合器に入れた。

70°C で 21 時間後、びんを重合浴から取り出した。100 メツシユステンレス鋼ふるいを通することにより共重合体ビードを回収した。ビードを蒸留水で洗い、減圧下 50°C で 20 時間乾燥

特開第 52-144086(17)

を 100 メツシユステンレス鋼ふるいで回収し、蒸留水で洗い、減圧炉で乾燥した。処方と操作は下記の通りであつた。

処 方

酸々とするブロックの巨大分子単量体	29.4
ベンゼン (チオフェン不含)	25.5
ステレン	67.0
アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)	0.268
蒸 留 水	300
ルビスコール K-90	0.50
(BASF 社製ポリビニルピロリドン)	

操 作

固体 29.4 g を得るに必要な量の巨大分子単量体溶液を秤量して 500 ml の丸底フラスコに入れた。回転蒸発器を使い 50°C で減圧下に過剰のベンゼンをストリッピングで除いた。ストリッピング操作中、巨大分子単量体溶液上に真空雰囲気を保った。ストリッピングした巨大分子単量体溶液を真空のバージュ下に室温に冷し、フラスコをアセトン隔壁で剥じた。

した。共重合体ビード 92.9 g が回収された。これはステレンの転化率 94% に相当し、共重合体中にマクロマー (MACROMER 登録名) 52 重量% が存在している。

酸々とするブロックの巨大分子単量体共重合体の物性特性を圧縮成形試料で測定した。圧縮成形前に、巨大分子単量体共重合体をイルガノックス 1076 の 0.1% とユビノックス 5100 の 0.4% で安定化した。試験棒を 380°F で 8 分間圧縮成形した。酸化防止剤のコンパウンド手段として巨大分子単量体から作った共重合体をベンゼンに溶かしイソプロパノールで沈殿させたものに比較し、巨大分子単量体からつくつた共重合体を 290°F で 10 分間保つても物性特性に著しい変化を生じなかつた。

実施例 5 の巨大分子単量体からつくつた共重合体は曲げモジュラス ($\text{Psi} \times 10^5$) 2.72、加熱ひずみ温度 175°F、ノッチ付アイソット衝撃 (フィート・ポンド/インチ) 0.2、ノッチなし 5.2、成形棒の (6-0 mm での) 光透過

率62%を有していた。実施例6の巨大分子単量体からつくつた共重合体は曲げモジュラス2.75、加熱ひずみ限度178ア、ノッチ付アイソット衝撃0.0、ノッチなし2.8、光透過率65%を有していた。

実施例8

実施5によつて調製した段々と変るブロックの巨大分子単量体を、水性懸濁液を使いスチレンと共重合させた。試料1では巨大分子単量体対スチレン重量比51対69で、試料2および3では42対58で共重合体をつくつた。各々にアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.4%を添加し、試料1ではスチレン重量基準で55%のベンゼンを、試料2および3では40%のベンゼンを添加した。

約70mmHgで50℃で、試料1については巨大分子単量体溶液(ベンゼン中固体14.5%)を15分、試料2および3については25分ストリップングした。70℃で21時間共重合を行なつた。

していた。わずかに低分子量の尾が32カウントにみられた(巨大分子単量体中にはじめに存在した死んだポリスチレン鎖による)。この試料は高分子量の尾を有さなかつた。この溶液は困難なく注射器通過器を通過し、共重合体中にミクロゲルがそれほどないことを示す。

試料2は巨大分子単量体対スチレンの比42対58を有した。その分子量分布は試料1よりも幾分広く、高分子量パンクで約26.5カウントに中心があつた。わずかに低分子量の尾が約32カウントにみられた。この試料はかなりの高分子量尾を有した。その溶液は注射器通過器を通過困難であつて、共重合体中にミクロゲルが存在することを示した。ミクロゲルの存在は高分子量尾によつて示された。

試料3は巨大分子単量体対スチレンの重量比42対58を有し、この試料は注射器通過器を通過が著しく困難であり、ゲル透過クロマトグラフィーカラムを詰まらせてしまい、そこでクロマトグラムが得られなかつた。

特開昭52-144086(18)

懸濁安定剤としてリン酸三カルシウムを使い、すべてのびんは安定な小粒懸濁液(約5mm径のビード)を形成した。70℃浴から除去直後減圧を使つてびんをストリップングし、ベンゼンを除去した。50分間のストリップングの後、蒸留水溶液中の50/50濃縮液75mlをびんに加えてリン酸カルシウムを溶解させた。びんを60℃の浴に再び入れた。60℃で10分後、すべてのびんのなかのビードは合着した。びんを浴から取り出し、室温に冷した。室温に冷却後、合着ビードは容易に弁けた。ビードを0.5N HCl 2mlで、ついで蒸留水で洗つた。洗つたビードを減圧で50℃で20時間乾燥した。ビードを分析し、共重合反応は実質上完結していることがわかつた。各共重合体ビード試料をゲル透過クロマトグラフィーのためベンゼンに溶かした。どの試料も認め得るゲル含量を有していなかつた。

試料1では、巨大分子単量体対スチレンの比は51対69であつた。これは高分子量パンクで約27カウントに中心を有する正規分子量分布を有

実施例9

実施例8の試料1から2部分(各28部)をとり、片方を試料Aとし、他方を試料Bとした。各々に市販酸化防止剤1ルガノックス1076を0.3%と、酸化防止剤ユビノックス3100を0.9%と、溶剤としてベンゼン600部とを加えた。試料Bに実施例8からの巨大分子単量体15.4部(ベンゼン中の14.5%溶液)も加えた。上記巨大分子単量体はポリスチレン末端ブロック分子量12,500を有し、分子量37,500を有する10対90の比のスチレンとイソブレンの共重合体の段々と変るブロックを有し、メタクリレートで停止したものである。各溶液をイソプロパノール約4mlで沈殿させた。濾紙で濾過して沈殿重合体を回収した。両試料を減圧下50℃で4.5時間乾燥した。乾燥試料を物理特性の試験と測定のため圧縮成形した。試料Aは曲げモジュラス 2.50×10^5 psi、アイソット衝撃(2ポンドヘッド)0.1および0.2(ノッチ付)、5.2および4.0(ノッチ無し)を有した。成形試

料の外見は淡黄色で透明であつた。試料Bの曲げモジュラスは 1.71×10^5 psiであつた。2ポンドヘッドおよびノッチ付のアイゾット衝撃は1.4および3.0であつた。5ポンドヘッドでノッチ無しのアイゾットは破壊しなかつた。この試料の外見は淡黄色で青味のくもりを有し透明であつた。

実施例8の試料2から試料Cをつくつた。この19.0部を0.3%のイルガノックス、0.9%のユビノックス3100及びベンゼン600部と混合した。この溶液をイソプロパノール約4%で沈殿させた。伊紙で伊過し沈殿を回収し、減圧下50℃で17時間乾燥した。試料をまずシートに成形した(310°Fで1分)。幾つかのストリップを重ね、加熱加圧下(380°Fで8分)、長さ5インチ、幅0.5インチ、厚さ1/8インチの棒に成形した。試料は42対58の重量比で共重合した巨大分子単量体およびスチレンを含んでいた。この試料は曲げモジュラス 1.77×10^5 psi、ノッチ付アイゾット0.6、2ポンドヘッ

ドで0.6(フイート・ポンド/インチ)、ノッチなしアイゾットは10ポンドヘッドで16.8であつた。試料は透明で、くもりがなく、淡黄色を有した。

実施例8の試料3の共重合体19.5重量部と、スチレン末端ブロックの分子量12,500でスチレン-イソプレン10対90比の段々とする共重合体ブロックを有し分子量37,500でメタクリレートで停止した巨大分子単量体10.5重量部(ベンゼン中の14.5%溶液)とを混合して、試料Dをつくつた。これにイルガノックス0.3%、ユビノックス0.9%、ベンゼン600重量部を加えた。この溶液をイソプロパノール約4%で沈殿させ、伊紙で伊過して沈殿重合体を回収し、減圧下50℃で17時間乾燥した。試料をシートに成形した(310°Fで1分)。予備プレスしたシートから切つたストリップから棒を成形した(380°Fで8分)。1つの試料の曲げモジュラスは 1.35×10^5 psi、ノッチ付アイゾット衝撃は1.0(フイート・ポンド/インチ)で、

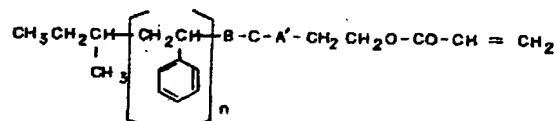
他の試料は破壊しなかつた。10ポンドヘッドをもつノッチなしアイゾットは破壊しなかつた。この試料はくもりのない透明で淡黄色を有していた。

実施例8の巨大分子単量体(すなわち分子量12,500のスチレン末端ブロックを有し、スチレンおよびイソプレン比10対90の段々とするブロック共重合体を有し、分子量37,500でメタクリレートで停止した)69重量部(ベンゼン中14.5%溶液)と、ダウポリスチレンX等級20重量部と、イルガノックス酸化防止剤0.3重量部と、ユビノックス酸化防止剤0.9重量部と、ベンゼン600重量部との混合物から試料Eをつくつた。このベンゼン溶液をイソプロパノール約4%で沈殿させ、伊紙で伊過して沈殿を回収し、減圧下50℃で17時間乾燥した。試料をまずシートに成形した(310°Fで1分)。このプレスしたシートから切つたストリップから棒を成形した(380°Fで8分)。この曲げモジュラスは 0.066×10^5 psi、2ポンドヘッドアイゾット衝撃は1.4、1.6(ノッチ付)で、ノ

ッチなしのアイゾットは10ポンドヘッドで破壊しなかつた。試験には標準ASTM法を使った。曲げモジュラスはD-790-66法で、衝撃モジュラスはD-256-56AおよびC法で測定した。試料は不透明であつた。この試験と観察は試料中に相分離があることを示している。

実施例 10

次の構造を有する巨大分子単量体を調製した：



ステレンの末端ブロックの分子量：11,000。

10対90の重量比の、ステレンおよびイソプレンの段々とするブロック共重合体(C)を含む集団(B-C-A')の分子量：30,000。
アクリレートで停止。

この巨大分子単量体をAIBN0.4重量%を含むステレンと共重合させた。単量体混合物は巨大分子単量体55.1部、ベンゼン27.9部、単量体ステレン80.3部、AIBN0.321部を含んでいた。1クオート重合びんに、煮沸し酸素パージした蒸留水400部、リン酸三カルシウム1部、上記単量体溶液126.4部を仕込んだ。懸濁重合で使った操作は前記実施例に記載した通りであった。70℃で21時間共重合を実施

60ミルシートを310°F、1分で形成した。シートは透明で、ねばり強かつた。この予備プレスしたシートから切ったストリップから380°F、8分で試験棒を成形した。この棒は透明で、堅かつた。

比較として、上記と実質上同一組成を有する官能基のない段々とするブロックの巨大分子単量体の存在で同等量のステレンを重合させた。この2試料の物理性の比較は次の通りである。

巨大分子 単量体	ゲルモジュラス ($\text{Pa} \times 10^5$)	アイソット 衝撃		加 熱 ひずみ 温度	成形棒 の外観
		ノッチ 付	ノッチ なし		

官能基なし 0.14 3.1 8.6 <78 不透明

S11(SI 10対90)50A 2.42 0.3 4.9 117 透明

対照物に比較して本発明共重合体の透明性及び改良された物理性とは、S11(SI 10対90)50Aの段々とするブロックの巨大分子単量体の機能性を示している。

特開昭52-144086(20)

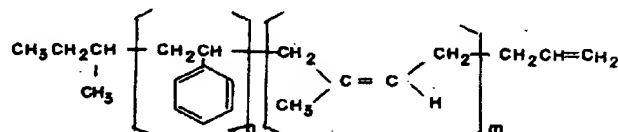
した。約65mmHg絶対圧で50℃で18分混合物からベンゼンをストリップした。生成重合体は平均約5mmの直径を有するビード形であつた。真空ポンプを使い注射針を通しびんを30分ストリップした。ストリップ後、濃HClの50%水溶液75mlを加えた。びんを55℃の重合浴に再び入れた。ビードは分離して現れ、これを30分後浴からとり出し、0.5N HCl2Lで洗い、蒸留水でゆすぎ、真空ポンプを使い50℃で24時間乾燥した。其の固体含量95.7%を有するビード102.4重量部を回収した。ステレン転化率は94.6%で、共重合体中の巨大分子百分率は31.5%であつた。共重合体中にゴムは20.7%存在した。

上記共重合体50部、0.4部のイルガノックス1076、1.2部のユビノックス3100及びベンゼン600部から溶液をつくつた。この溶液をイソプロパノール約4Lで沈殿させ、ホワットマンNo1ペーパーで濾過して沈殿重合体を回収し、減圧下50℃で6時間乾燥した。沈殿試料の

実施例 11

塩化アリルで停止させたポリステレン-ポリイソプレン巨大分子単量体の調製：

1ガロンのケムコ反応器に、精製ベンゼン2.5Lを加え、40℃に加熱した。指示薬としてジフェニルエタレンを使い第二アチルリチウムで重合妨害物を除去後、第二アチルリチウム(ヘキサン中12%溶液)15.3ml(0.0195モル)を注射器を通し添加した。反応器温度を40℃に保ちながら、ステレン単量体193gを5分で添加し、ステレン単量体添加の6分後にイソプレン単量体193gを4.5分で添加した。反応器を40℃で60分保ち、ついで塩化アリル2.4mlを添加し、反応を停止させた。α-オレフィン末端基をもつポリステレン-ポリイソプレン巨大分子単量体は次式で表わされる構造式をもつ。



ただし、 n は2ブロック巨大分子単量体のポリステレンの分子量が約10,000となるような値であり、 m は2ブロック巨大分子単量体のポリイソプレンセグメントの分子量が約10,000となるような値である。同様にして、上記操作でイソプレンの代わりにたとえばステレン対イソプレン10対90～40対60モル比の混合物を使つて単量体をつくつた。

実施例12

塩化アリルで停止したポリステレン-ポリイソプレン巨大分子単量体およびプロピレンからグラフト共重合体の調製：

$\frac{1}{2}$ ガロンのケムコ反応器に、上記実施例でつくつた α -オレフィン末端基をもつ2ブロック巨大分子単量体(塩化アリルで停止させたポリステレン-ポリイソプレン)60gを、乾燥 n -ヘプタン1.5mlと共に仕込んだ。反応器を真空で40分バージした。塩化ジエチルアルミニウム(ヘプタン中25%溶液)30mlを加え、ついで三塩化チタン2.05gを加えた。反応器を75℃に加

熱し、プロピレンガスを反応器に1L/分の速度で導入した。75℃、20～25psil圧で重合を行ない、その間プロピレンを0.5L/分の平均速度で供給した。2時間後、エタノールを添加して反応を停止させた。生成共重合体を希水酸化ナトリウム溶液で洗い、減圧釜中で乾燥した。赤外分析で、2ブロック巨大分子単量体がポリプロピレン主鎖に合体していることがわかつた。この共重合体の物理特性を試験し、試験結果は次の通りであつた。

引張強さ	4970 psi
降伏強さ	4720 psi
伸び%	810%
曲げモジュラス	2.05×10^5 psi
加熱ひずみ温度	144°F
アイゾット衝撃	1.0フィート・ポンド/インチ

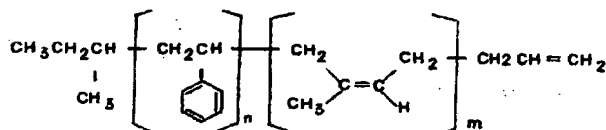
実施例11に記載の段々と変るブロック単量体から類似の共重合体をつくつた。

実施例13

塩化アリルで停止させたポリステレン-ポリイ

ソプレン巨大分子単量体の調製：

1ガロンのケムコ反応器に、乾燥ベンゼン2.5mlを加え、40℃に加熱した。指示薬としてジフェニルエチレンを使い第二ブチルリチウムで重合妨害物を除去後、第二ブチルリチウム(ヘキサン中12%溶液)15.8ml(0.0199モル)を注射器で添加した。反応温度を40℃に保ちながらステレン単量体80gを添加した。その後、イソプレン単量体3.19gを添加し、40℃で1時間重合を行ない、そのリビング2ブロック重合体を塩化アリル3.0mlで停止させた。この2ブロック巨大分子単量体は次のように表わされる構造式を有する。



ただし、 n はポリステレンの分子量が約4,000となるような値であり、 m はポリイソプレンの分子量が約16,000となるような値である。

ゲル透過クロマトグラフィーによるこの2ブロック巨大分子単量体の分析で、この重合体の分子量分布は著しく狭く、すなわち \bar{M}_w/\bar{M}_n 比は約1.1以下であることがわかつた。類似の方法で、上記操作でイソプレンの代わりにステレン対イソプレンたとえば10対90～40対60のモル比の混合物を使つて、段々と変るブロックの巨大分子をつくつた。

実施例14

塩化アリルで停止したポリステレン-ポリイソプレン巨大分子単量体とエチレンとからのグラフト共重合体の調製：

$\frac{1}{2}$ ガロンのケムコ反応器に、実施例13でつくつた2ブロック巨大分子単量体300ml(乾燥基準で40g)を、乾燥シクロヘキサン1.2mlと共に仕込んだ。反応器を高純度窒素で50分バージした。エチルアルミニウムセスキクロリド(ヘプタン中25%溶液)2.2mlを注射器で添加した。圧力が44psilとなるまでエチレンを反応器に導入し、混合物をできる限り速くかき混ぜた。

オキシ三塩化バナジウム0.2gを注入すると、重合は直ちに始まった。オキシ三塩化バナジウムの添加中、温度は25℃から60℃に上昇した。圧力が低下したら、エチレンを2L/分で速度で供給した。12分重合を行ない、エタノール10ccを添加して停止させた。重合体をシクロヘキサン、希水酸化ナトリウム溶液で洗い精製し、減圧炉中で乾燥した。この共重合体の紫外分析で、共重合体は2ブロック巨大分子単量体24%を含むことがわかった。この共重合体の物理特性を試験し、その結果は次の通りであつた。

降伏強さ	2500 psi
引張強さ	2160 psi
伸び %	490 %
曲げモジュラス	0.6×10^5 psi
加熱ひずみ温度	98 F
アイゾット衝撃	12.8 フィート・ポンド/インチ (試料は破断しなかつた)

実施例15に記載の段々とするブロックの単量

この2ブロック巨大分子単量体を分析し、この重合体分子分布は著しく狭く、すなわち $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比は約1.1以下であることがわかった。類似の方法で、上記操作でイソプレンの代りにスチレン対イソプレンたとえば10対90～40対60のモル比の混合物を使つて、段々とするブロックの巨大分子単量体をつくつた。

実施例16

塩化アリルで停止したポリスチレンーポリイソプレン巨大分子単量体とエチレンとからのグラフ共重合体の調製：

$\frac{1}{2}$ ガロンのケムコ反応器に、実施例15でつくつた2ブロック巨大分子単量体200cc(乾燥蒸留で40g)を、シクロヘキサン1.5Lと共に仕込んだ。反応器を高純度窒素で1時間バージした。エチルアルミニウムセスキクロリド溶液(ヘキサン中25%)2.2ccを添加した。圧力が44psiとなるまで反応器にエチレンを導入した。その後、オキシ三塩化バナジウム0.2gを添加すると、重合は直ちに始まり、温度は27℃から5

体から類似の共重合体をつくつた。

実施例15

塩化アリルで停止したポリスチレンーポリイソプレン巨大分子単量体の調製：

1ガロンのケムコ反応器に、精製ベンゼン5.0Lを加え、40℃に加熱した。指示薬としてジフエニルエチレンを使い第二ブチルリチウムで重合妨害物を除去後、第二ブチルリチウム(ヘキサン中12%溶液)46.5cc(0.0585モル)を注射器で添加した。反応温度を40℃に保ちながらスチレン単量体761gを15分で添加した。スチレン単量体の添加完了の5分後に、イソプレン単量体410gを4分で添加した。40℃で1時間反応を維持し、ついで塩化アリル15ccを添加して反応を停止させた。この2ブロック巨大分子単量体は実施例11および13の記載のような精溜式を有し、ただしnはポリスチレンの分子量が約13,000となるような値であり、mはポリイソプレンの分子量が7,000となるような値であつた。ゲル透過クロマトグラフィーにより

5℃に上昇した。圧力が低下したら、エチレンを2L/分の速度で供給した。8分間重合を行ない、エタノール10ccを添加して停止させた。希水酸化ナトリウム溶液、シクロヘキサンで洗つて重合体を精製し、減圧炉で乾燥した。紫外分析でこの共重合体は2ブロック巨大分子単量体38.5%を含むことがわかった。この共重合体の物理特性を試験し、その結果は次の通りであつた。

降伏強さ	5790 psi
引張強さ	5920 psi
伸び %	77 %
曲げモジュラス	1.6×10^5 psi
加熱ひずみ温度	120 F
アイゾット衝撃	1.0 フィート・ポンド/インチ

実施例15に記載の段々とするブロックの単量体から類似の共重合体をつくつた。

実施例17

塩化アリルで停止したポリスチレンーポリイソプレン巨大分子単量体の調製：

1ガロンのケムコ反応器に、精製ベンゼン2.

段々とするブロックの巨大分子単量体をつくつた。

実施例 18

塩化アリルで停止したポリスチレン-ポリイソブレン巨大分子単量体と、エチレンとプロピレンとの混合物とからのグラフト共重合体の調製：

$\frac{1}{2}$ ガロンのケムコ反応器に、実施例 17 でつくつた 2 ブロック巨大分子単量体 19.3 重量% 溶液 155 g (乾燥基準で 30 g) を、精製シクロヘキサン 1.6 g と共に仕込んだ。エチルアルミニウムセスキクロリド溶液 (ヘプタン中 25%) 2.2 ml を注射器で加えた。ついでプロピレンガス 19 g (35 g) を反応器に導入した。オキシ三塩化バナジウム 0.2 ml を注入するや否や、エチレンの連続供給により重合を開始した。エチレンを反応器に 2 l/分の速度で 14 分 (35 g) 添加した。24 分重合を行ない、イソプロピルアルコールの添加により反応を停止した。

この共重合体溶液をステンレス鋼ビーカーに入れ、希水酸化ナトリウム溶液 1 l とイルガノック S1010 酸化防止剤 1 g を加えた。混合物をア

5 ml を仕込み、40℃に加熱した。指示薬としてジフェニルエチレンを使い、第二ブチルリチウムで重合妨害物除去後、第二ブチルリチウム (ヘキサン中 12% 溶液) 35.1 ml (0.044 モル) を注射器で加えた。反応器温度を 40℃に保ちながらステレン 44.2 g を 13 分で添加した。ステレン単量体添加の 10 分後に、イソブレン単量体 88.4 g を 4 分で添加した。反応器を 40℃に 30 分保ち、ついで塩化アリル 3.6 ml を添加して反応を停止させた。回収した 2 ブロック巨大分子単量体は実施例 11 および 15 で示したものと同一の構造式を有したが、ただし n はポリスチレンが約 10,000 の分子量をもつような値であり、m はポリイソブレンの分子量が約 2,000 となるような値であつた。ゲル透過クロマトグラフィーで重合体を分析したところ、その分子量分布は著しく狭く、すなわち \bar{M}_w/\bar{M}_n 比は約 1.1 以下であつた。類似の方式で、上記操作でイソブレンの代わりにステレン対イソブレンとえば 10 対 90 ~ 40 対 60 のモル比の混合物を使つて、

ルアーバリンコ (Arde-Berlinco) のキサーでかきまぜて、重合体から酸媒残物を除いた。共重合体を凝固させ、乾燥し、(1) 熱可塑性エラストマー、(2) 高衝撃プラスチック開発のための市販 EPDM およびポリイソブレンブレンド用混和剤 (alloying agent)、(3) 相容性とオゾン抵抗性を改善するため通常のジエンベースのゴムと共に硬化できる EP ゴムとして評価した。

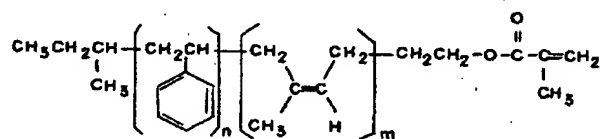
実施例 17 に記載の段々とするブロックの単量体からも類似の共重合体をつくつた。

実施例 19

エチレンオキシドでキャンプしメタクリリルクロリドで停止したポリスチレン-ポリイソブレン巨大分子単量体の製造：

ステンレス鋼反応器に精製ベンゼン 195.2 g を仕込んだ。反応器を 40℃に加熱し、指示薬としてジフェニルエチレンを使い、第二ブチルリチウムで溶剤と反応器から重合妨害物を除いた。その後、第二ブチルリチウム (ヘキサン中 12% 溶液) 126.58 g (1.9764 モル) を上

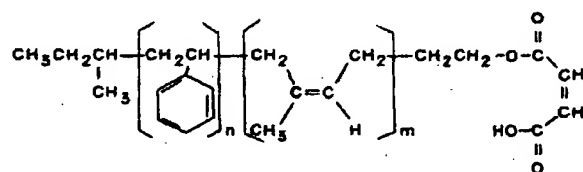
記の重合妨害物を除いた溶剤に添加し、ついでステレン 19.47 g を 30 ~ 45 分で添加し、その間反応器温度を 36 ~ 42℃に保つた。ステレン添加後、イソブレン 48.62 g を反応器に添加し、ついでエチレンオキシド 0.38 g を加えて 2 ブロックリビング重合体を「キャンプ」した。このキャンプした 2 ブロック重合体をメタクリリルクロリド 0.22 g の添加により停止させ、次の構造式で表わされるメタクリル酸エステルを得た。



ただし、n はポリスチレンの分子量が約 10,000 となるような値であり、m はポリイソブレンの分子量が約 25,000 となるような値である。ゲル透過クロマトグラフィーによるこの 2 ブロック巨大分子単量体の分析で、この重合体の分子量

分布は著しく狭く、すなわち \bar{M}_w/\bar{M}_n の比は約1.1以下であることがわかった。この巨大分子単量体の回収後、アガーライトスーパーライト(Agerlite Superlite) (酸化防止剤) 68gを重合体に加えて、早期酸化に対し安定化した。

メタクリルクロリドの代りに当量の無水マレイン酸を使つて実施例19の操作をくり返し、次の構造式を有するポリステレンーポリイソブレン2ブロック巨大分子単量体のマレイン酸半エステルを得た。



ただし、 n および m は上記のような正の整数である。

このグラフト共重合体をポリステレン(ダウ666)とブレンドしてすぐれた性質を得た。類似の方法で、上記の操作でイソブレンの代りにスチ

スチレン	177g
ベンゼン(溶媒)	52g
AIBN(重合開始剤)	1.52g

安定剤水溶液をゆすいだ1クオートびんに仕込み、マイラーフィルム内張を有するブチルゴムガセットキャップでびんをふたした。単量体溶液の導入前に注射器針によりびんを真空でパージした。ついで単量体溶液146gを注射器でびんに仕込み、びんを重合浴に入れ、50rpm、65℃で20時間回転させた。懸濁物を冷し、ろ過し、水洗し、風乾し、常温でふるい分けした。共重合体117gを回収した。スチレン転化率は95%であった。

この化学的に結合した相分離したグラフト共重合体を透明プラスチックに圧縮成形した。それは次の物理特性を有した。

曲げモジュラス	190,000 psi (15,360 kg/cm ²)
加熱ひずみ温度	170°F(77℃)
アイゾット衝撃強さ(ノッチ付)	1.1~9.5 フィート・ポンド/インチ

レン対イソブレンたとえば10対90~40対60モル比の混合物を使つて段々と変るブロックの巨大分子単量体をつくつた。

実施例20

メタクリル酸エステル末端基を有するポリステレンーポリイソブレン巨大分子単量体とステレンとからのグラフト共重合体の調製：

実施例19でつくつたメタクリル酸エステル末端基を有するポリステレンーポリイソブレン2ブロック巨大分子単量体を使う懸濁共重合を下記の操作により行なつた。水溶液と単量体溶液の両者は使用前新しく調製した。安定剤水溶液および単量体溶液の取分は次の通りであつた。

安定剤水溶液

蒸留水	575g
ポリビニルピロリドン	0.625g
(ルビスコール K-90)	

単量体溶液

メタクリル酸エステル末端基を有する巨大分子単量体(実施例19)	75.4g
---------------------------------	-------

上記データからわかるように、この共重合体は著しい物理特性を有し、さらに透明プラスチックであるという利点を有する。

類似の方法で、上記操作でイソブレンの代りにスチレン対イソブレンたとえば10対90~40対60のモル比の混合物を使つて段々と変るブロックの巨大分子単量体をつくつた。

射出成形できることおよび抽出可能な硬化剤の存在しないことは、本発明の新規な巨大分子単量体グラフト共重合が有する利点である。

混合剤として巨大分子単量体を使うポリブレンド：

本発明の巨大分子単量体/ポリアクリル酸エステルグラフト共重合体の低水準を有するポリ塩化ビニルブレンドは、透明で改善された加工性を有し高衝撃性を有する製品を与える。巨大分子単量体/ポリ(アクリル酸ブチル)グラフト共重合体5%程度の少量を含む硬質ポリ塩化ビニルブレンドでは、曲げモジュラスのほとんど損失なしに22フィート・ポンド/インチのノッチ付アイゾット

衝撃強さが得られた。本発明のグラフト共重合体は練りおよび圧縮成形においてポリ塩化ビニルの融解を改良することにより加工助剤としても機能する。ポリ塩化ビニルをミルでバンドにした後、本グラフト共重合体〔巨大分子単量体/ポリ(アクリル酸メチル)〕の低水準をブレンドすると、ビゲン(Vygen) 110および120のような高分子量ポリ塩化ビニル重合体に高強度を与えた。

塩化ビニル重合体の混和剤としてゴム状ポリスチレン/アクリル酸メチルグラフト共重合体を使う他に、このゴム状成分を衝撃エンゾニアリングプラスチックを得るためスチレンまたはスチレン-アクリロニトリル共重合体に添加もできる。本グラフト共重合体を有するポリ塩化ビニルポリブレンドは法外に高い衝撃強度を有し、パイプ、融板、たてどい、箱などに有用である。ポリ塩化ビニルは低衝撃強さで知られているから、上記は予想外のことである。ポリ(メタクリル酸メチル)も低衝撃強さを有する。しかし、メタクリル酸メチル重合体を本発明の低いT_gのまたはゴム状巨大

分子単量体でブレンドまたは共重合すると、衝撃強度が増加する。

段々とするブロックのポリスチレン鎖を有する本発明のグラフト共重合体少量を、劣った融解レオロジーを有して加工困難である重合体とブレンドすると、上記重合体の融解レオロジーを改良する。融解レオロジー改善のため本発明のグラフト共重合体とブレンドできる重合体の例はメタクリル酸メチル、アクリロニトリルなどの重合体を含む。

次の化学的に結合した相分離した系の組合せを本発明の実施によつてつくることが現在可能である。

- (1) 高T_gマトリックス中の低T_g分散相(衝撃プラスチック)
- (2) 低T_gマトリックス中の高T_g分散相(熱可塑性エラストマー)
- (3) 結晶性重合体マトリックス中の高T_g分散相
- (4) 結晶性重合体マトリックス中の低T_g分散相
- (5) 高T_gマトリックス中の高T_g分散相

本発明の巨大分子単量体をアクリル酸エステル単量体と共重合させるとき、生成物はマトリックスとして低いT_g主鎖を有し、分散相として巨大分子単量体を有するグラフト構造である。この重合体は加硫したアクリルゴムの強度性質よりまさっている。巨大分子単量体-アクリル共重合体は熱的に再成形でき、スクラップ物を再加工できるが、加硫ゴムは再加工できない。アクリル単量体と巨大分子単量体の組成を変えることによつて、この熱可塑性共重合体は性質が弾性のエラストマーから真のプラスチックまでの範囲となる。

高T_g巨大分子単量体とゴム形成単量体を共重合させると、このグラフト共重合体を追加のゴム分散のための混和剤として使用でき、新しい衝撃プラスチックをつくれる。適当な段々とするブロックの巨大分子単量体と適当なエラストマーを使つて、類似の結果が得られる。

上記実施例で示したように、適当な末端基を有するスチレンベースの巨大分子単量体は、次の単量体、混合エチレン-プロピレン、エチレン、ア

ロピレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリル酸、イソシアナート、エポキシドと共重合する。イソブレンおよび段々とするブロックの巨大分子単量体が、スチレン、スチレン-アクリロニトリル、エチレン、混合エチレン-プロピレン、プロピレンのようなビニル含有単量体と共重合するものとして特に適している。

本発明の最も好ましい具体化の1つは、

- (1) (a) 次の構造式



(ただしRは水素、1〜約16個の炭素原子を含むアルキルまたはアリール基である)のα-オレフィン、

- (b) エチレンとプロピレンのコモノマー混合物、
- (c) ブタジエンおよびエチレンから選ばれるジエン、
- (d) アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸およびメタクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメ

チルアクリルアミド、シアニ化ビニリテン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、フマル酸およびそのエステル、無水マレイン酸およびその酸およびエステルから選ばれる少なくとも1個のビニリアン基 $\text{CH}_2=\text{C}$ を含むエチレン性不飽和単量体から選ばれる重合性コモノマー約1〜約95重量%と、

(B) 次式



(ただしIはアニオン開始剤の残基であり、AおよびA'は各々重合したモノアルケニル置換芳香族炭化水素であり、Bは共役ジエン重合体であり、Cは上記モノアルケニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの段々とする共重合体であり、Xはビニル残基、ビレニ残基、グリコール残基、エポキシ残基、またはチオエポキシ残基を含む重合性末端基である)を有し、約5,000〜約50,000の範囲の分子量を有し、さらに線状共重合体鎖の末端部分に1個だけ

のビニル残基、ビレニ残基、グリコール残基、エポキシ残基、またはチオエポキシ残基を有することを特徴としており、好ましくはその \bar{M}_w/\bar{M}_n 比が約1.1であるような実質上均一な分子量分布を有している重合性の段々とするブロックの巨大分子単量体との化学的に結合した相分離した熱可塑性グラフト共重合体からなる。

この重合性1官能性巨大分子単量体は、約2,000〜約25,000の好ましくは約5,000〜25,000の、さらに好ましくは約5,000〜約15,000の範囲の分子量を有するモノアルケニル置換芳香族炭化水素の重合体Aからなる段々とするブロックの共重合体が好ましい。モノアルケニル置換芳香族炭化水素の重合体はB-C-A'で示した集団に化学結合しており、ここでBで示した集団は共役ジエン重合体であり、Cで示した集団は共役ジエンとモノアルケニル置換芳香族炭化水素との段々とするブロックであり、Aで示した集団はモノアルケニル置換芳香族炭化水素重合体である。好ましくは共役ジエンはブタ

ジエンまたはイソプレンである。集団B-C-A'の分子量は約1,500〜48,000、好ましくは約7,000〜35,000、さらに好ましくは約10,000〜35,000の範囲である。

本発明をその特別の具体化に関し記載したが、さらに変形が可能であり、本発明は一般に本発明の原理に従う本発明のどの変形、使用、または応用も包含することが意図されている。